

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000238023
PUBLICATION DATE : 05-09-00

APPLICATION DATE : 18-02-99
APPLICATION NUMBER : 11039967

APPLICANT : DENKI KAGAKU KOGYO KK;

INVENTOR : YUMOTO KATSUKI;

INT.CL. : B28B 3/20

TITLE : NITRIDE CERAMIC GREEN SHEET

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nitride green sheet, which can manufacture a nitride ceramic sintered body having a small widthwise thickness variation at a favorable yield even when a thicker and broader green sheet is dealt.

SOLUTION: This green sheet is obtained by extrusion-molding a kneaded matter including aluminum nitride powder or silicon nitride powder processed to be hydrophobic, a sintering assistant, a water-soluble organic binder, a plasticizer and water. In this case, the flow characteristics of the kneaded matter satisfy conditions $0.3 \leq t \leq 1$ and $3 \leq a \leq 6$ in a formula: $\log P = t \log V + a$, in which P is a shearing stress in MPa, V is a shearing speed in s⁻¹ and t and a are constants.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-238023
(P2000-238023A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ページ* (参考)

B 2 8 B 3/20

B 2 8 B 3/20

K 4 G 0 5 4

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-39967

(22) 出願日 平成11年2月18日(1999.2.18)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 辻村 好彦

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

(72) 発明者 吉野 信行

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

(72) 発明者 伏井 康人

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物セラミックグリーンシート

(57) 【要約】

【課題】厚みが厚くかつ幅の広いグリーンシートであっても、幅方向の厚みムラの小さい窒化物セラミック焼結体を、歩留まりよく製造することのできる窒化物グリーンシートを提供する。

【解決手段】疎水化処理された窒化アルミニウム粉末及び／又は窒化ケイ素粉末、焼結助剤、水溶性有機結合剤、可塑剤及び水を含む混練物を押出し成形して得られたグリーンシートであって、上記混練物の流動特性が、一般式、 $\log P = t \log V + a$ (但し、 P :せん断応力(MPa)、 V :せん断速度(s^{-1})、 t と a :定数)において、 $0.3 \leq t \leq 1$ 、 $3 \leq a \leq 6$ を満たすものであることを特徴とする窒化物セラミックグリーンシート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 疎水化処理された窒化アルミニウム粉末及び／又は窒化ケイ素粉末、焼結助剤、水溶性有機結合剤、可塑剤及び水を含む混練物を押出し成形して得られたグリーンシートであって、上記混練物の流動特性が、一般式、 $\log P = t \log V + a$ （但し、 P ：せん断応力（MPa）、 V ：せん断速度（ s^{-1} ）、 t と a ：定数）において、 $0.3 \leq t \leq 1$ 、 $3 \leq a \leq 6$ を満たすものであることを特徴とする窒化物セラミックグリーンシート。

【請求項2】 疎水化処理された窒化アルミニウム粉末、焼結助剤、水溶性有機結合剤、可塑剤及び水を含む混練物を押出し成形して得られたグリーンシートであって、混練物の割合が、窒化アルミニウム粉末100重量部に対し、疎水化処理剤1～3重量部、焼結助剤のイットリア粉末1～5重量部、水溶性有機結合剤4～8重量部、可塑剤9～13重量部、水16～20重量部であることを特徴とする窒化アルミニウムグリーンシート。

【請求項3】 疎水化処理された窒化ケイ素粉末、焼結助剤、水溶性有機結合剤、可塑剤及び水を含む混練物を押出し成形して得られたグリーンシートであって、混練物の割合が、窒化ケイ素粉末100重量部に対し、疎水化処理剤1～3重量部、焼結助剤の希土類元素酸化物が $0.1 \sim 10$ 重量部で、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 及び4a族金属酸化物から選ばれた1種又は2種以上が2～10重量部、水溶性有機結合剤4～8重量部、可塑剤9～13重量部、水16～20重量部であることを特徴とする窒化ケイ素グリーンシート。

【請求項4】 疎水化処理された窒化ケイ素粉末が、疎水化処理剤を規定値よりも1.5～3重量倍多く含む窒化ケイ素粉末と、窒化ケイ素粉末との混合粉末であることを特徴とする請求項3記載の窒化ケイ素グリーンシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化物セラミックグリーンシート、特に電子部品のパワーモジュール等の絶縁放熱基板として好適な窒化アルミニウム焼結体又は窒化ケイ素焼結体を製造するのに有用な窒化物セラミックグリーンシートに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、窒化アルミニウム基板及び窒化ケイ素基板の高熱伝導性セラミックス基板、特にその両面に金属板を接合し回路を形成させてなる大電力モジュール用基板が半導体素子の開発にともなって注目され、また大電力モジュール基板の多様化に伴い、今日ではセラミックス基板の厚みも0.3mm程度の薄物から1mm程度又はそれ以上の厚物までを揃えておく必要が生じてきた。

【0003】従来、セラミックス基板例えば窒化アルミ

ニウム基板を製造するためのグリーンシートは、窒化アルミニウム粉末に、イットリア、カルシア、マグネシア等の焼結助剤、エチルセルロース、ポリビニルブチラール等の有機結合剤、ジブチルフタレート等の可塑剤、グリセリントリオレート等の分散剤、トルエン、キシレン、イソプロパノール等の有機溶剤を混合してスラリーを調製し、それをドクターブレード法によりシート化する方法、及び疎水化処理された窒化アルミニウム粉末、焼結助剤、水溶性有機高分子化合物、可塑剤及び水を含む混練物を押出し成形する方法（特開平7-257976号公報）などがある。これらの中、厚みが1mm以上の厚いシートを得る際には、後者の押し出し成形法が望ましい。また、窒化ケイ素グリーンシートに関しても同等の方法が採られている（特開平8-162325号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法を厚みが厚くかつ幅の広いグリーンシートの成形に適用すると、幅方向の厚みムラが大きくなり、その焼結体の平面度ないしは単位長さ当たりの厚みの変動が大きくなって絶縁放熱基板として実用に適さない場合があった。この問題を解決するには、混練物の流動特性を良好にし、押し出し成形時のシートの流れを均一化することが必要となるが、従来、このような観点にたった先行技術は見あたらない。

【0005】本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、その目的は、押し出し混練物の組成を最適化してその流動特性を向上させ、厚みが厚くかつ幅の広いグリーンシートであっても幅方向の厚みムラの小さい窒化物グリーンシートを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、以下を要旨とするものである。

（請求項1）疎水化処理された窒化アルミニウム粉末及び／又は窒化ケイ素粉末、焼結助剤、水溶性有機結合剤、可塑剤及び水を含む混練物を押出し成形して得られたグリーンシートであって、上記混練物の流動特性が、一般式、 $\log P = t \log V + a$ （但し、 P ：せん断応力（MPa）、 V ：せん断速度（ s^{-1} ）、 t と a ：定数）において、 $0.3 \leq t \leq 1$ 、 $3 \leq a \leq 6$ を満たすものであることを特徴とする窒化物セラミックグリーンシート。

（請求項2）疎水化処理された窒化アルミニウム粉末、焼結助剤、水溶性有機結合剤、可塑剤及び水を含む混練物を押出し成形して得られたグリーンシートであって、混練物の割合が、窒化アルミニウム粉末100重量部に対し、疎水化処理剤1～3重量部、焼結助剤のイットリア粉末1～5重量部、水溶性有機結合剤4～8重量部、可塑剤9～13重量部、水16～20重量部であることを特徴とする窒化アルミニウムグリーンシート。

(請求項3)疎水化処理された窒化ケイ素粉末、焼結助剤、水溶性有機結合剤、可塑剤及び水を含む混練物を押出し成形して得られたグリーンシートであって、混練物の割合が、窒化ケイ素粉末100重量部に対し、疎水化処理剤1～3重量部、焼結助剤の希土類元素酸化物が0.1～10重量部、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 及び4a族金属酸化物から選ばれた1種又は2種以上が2～10重量部、水溶性有機結合剤4～8重量部、可塑剤9～13重量部、水16～20重量部であることを特徴とする窒化ケイ素グリーンシート。

(請求項4)疎水化処理された窒化ケイ素粉末が、疎水化処理剤を規定値よりも1.5～3重量倍量多く含む窒化ケイ素粉末と、窒化ケイ素粉末との混合粉末であることを特徴とする請求項3記載の窒化ケイ素グリーンシート。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、更に詳しく本発明について説明する。

【0008】本発明で使用される窒化アルミニウム粉末は、アルミナ還元法、金属アルミニウム直接窒化法、気相法等で製造されたものが可能である。また、窒化ケイ素粉末についても、金属シリコンの直接窒化法、シリカ還元窒化法、イミド熱分解法、気相法等によって製造されたものが使用される。本発明においては、これらの窒化アルミニウム粉末及び/又は窒化ケイ素粉末(以下、「窒化物セラミック粉末」ともいう。)は、あらかじめ疎水化処理して使用される。この疎水化処理は、窒化物セラミック粉末と焼結助剤との混合粉末で行うことが好ましい。

【0009】疎水化処理の方法としては、疎水基を持つ界面活性剤、例えばステアリン酸、オレイン酸の脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸塩とそのエステル類、高級アルコール類、スルホン酸類等から選ばれた1種又は2種以上の疎水化処理剤を窒化物セラミック粉末100重量部に対し、好ましくは1～3重量部を配合し、ボールミル、振動ミル、ヘンシェルミキサー等で混合することによって行うことができる。疎水化処理が不十分であると、本発明おけるような混練物の流動特性を有さなくなり、幅方向の厚みムラの小さい焼結体を製造することができなくなる。

【0010】また、特に窒化ケイ素粉末の場合には、均一混合を達成するため、疎水化処理剤を上記よりも1.5～3重量倍量多く含む窒化ケイ素粉末を調合しておき、それと窒化ケイ素粉末とを上記割合になるように混合することが好ましい。

【0011】本発明で使用される窒化アルミニウム粉末の焼結助剤としては、カルシア、マグネシア、アルミナ、イットリア、セリア等のアルカリ土類金属の酸化物、3a化合物、希土類元素の化合物等であるが、中でもイットリウム酸化物、フッ化物、塩化物、硝酸塩、

硫酸塩が好ましく、特にイットリアが最適である。その使用量は、窒化アルミニウム粉末100重量部に対し、好ましくは1～5重量部である。

【0012】また、窒化ケイ素粉末の焼結助剤については、Y、La、Pr、Ce、Nd、Dy、Gd等の希土類元素酸化物から選ばれた1種又は2種以上と、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 及び ZrO_2 、 HfO_2 、 TiO_2 等の4a族金属酸化物(以下、これらを総称して「 Al_2O_3 等」という。)から選ばれた1種又は2種以上とを併用することが好ましい。希土類元素酸化物の添加量は、窒化ケイ素粉末100重量部に対して0.1～10重量部、 Al_2O_3 等が2～10重量部であることが望ましい。なお、窒化ケイ素粉末には、特に制約はないが、 β 化率5%以上、含有酸素量2重量%以下、比表面積 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、不純物として含まれる Al 量0.5重量%以下であるものが特に好ましい。

【0013】窒化物グリーンシートの厚みバラツキを小さくするには、グリーンシート成形時の混練物の流動特性を良好にする必要があり、混練物の密度等の変動による成形時の流動性を小さくする必要がある。具体的には、せん断速度の変化に対して、せん断応力が小さくなるように混練物の組成を調整する必要がある。

【0014】本発明においては、混練物の流動特性はフローテスターにより、せん断応力とせん断速度を測定することによって行われる。本発明では、せん断応力 P (MPa)とせん断速度 V (s^{-1})とが、せん断速度 $10\text{ s}^{-1} \sim 1000\text{ s}^{-1}$ の範囲において、一般式、 $\log P = t \log V + a$ の関係を有し、直線の傾き t と切片 a が、 $0.3 \leq t \leq 1$ 、 $3 \leq a \leq 6$ の範囲にあるときに良好な流動特性となることを見いだしたものである。

【0015】ここで、 $1 < t$ のときは、せん断速度に対してせん断応力の変化量が大きくなりすぎ、グリーンシートの安定性を保つことができない。また、 $0.3 > t$ であると、混練物が柔らかくなりすぎ成形が困難となる。一方、 $3 > a$ では流動性が高すぎ、厚みムラが大きくなり、 $6 < a$ では、せん断応力が高すぎるので、グリーンシートが非常に脆いものとなり、乾燥後に割れ等が生じやすくなる。混練物の流動特性の調整は、疎水化処理された窒化物セラミック粉末に混合される水溶性有機結合剤、可塑剤及び水の量を変えることによって行われる。

【0016】本発明で使用される水溶性有機結合剤としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、アルギン酸、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース等である。その使用量は、窒化物セラミック粉末100重量部に対し、好ましくは4～8重量部である。

【0017】可塑剤としては、ジブチルフタレート、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のフタル酸エステル、グリセリン等を用いることができ、その使用量は窒

化物セラミック粉末100重量部に対し、9～13重量部であることが好ましい。

【0018】水の量は、窒化物セラミック粉末100重量部に対し、好ましくは16～20重量部である。

【0019】本発明で使用する混練物は、特開平7-257976号公報に記載されたそれに比較し、可塑性と水の量が相違している。従って、特開平7-257976号公報による混練物の η 値の一例は2.5程度、 α 値の一例は1.5程度となつて、本発明の範囲を逸脱したものとなる。

【0020】各材料の混練方法としては、ボールミル、振動ミル、高速ミキサー等でもよいが、混練物は次いで押出し成形されるので成形機のスクリーンを利用した混練が好ましい。混練物は、50～200Pa程度で真空脱気後、押出し成形され、水溶性有機結合剤が変質しない温度例えば100℃以下で乾燥されて、本発明の窒化物セラミックグリーンシートが作製される。押出し成形機としては、スクリーン方式のエクストルーダが一般的に採用される。

【0021】次いで、窒化物セラミックグリーンシートは焼成されて窒化物セラミック焼結体が製造される。窒化アルミニウムグリーンシートの焼成条件の一例は、窒素、アルゴン等の非酸化性雰囲気下、温度1700～2000℃、0.5～5時間であり、窒化ケイ素グリーンシートのそれは、非酸化性雰囲気好ましくは窒素雰囲気中、常圧もしくは加圧下、温度1800～2100℃、0.5～6時間である。

【0022】

【実施例】以下、実施例と比較例をあげて更に具体的に本発明を説明する。

【0023】実施例1～2 比較例1～5

酸素含有量1.2重量%、平均粒径2.0 μ mの窒化アルミニウム粉末100重量部とイットリア粉末4重量部をボールミルにて30分間混合してからオレイン酸2重量部を加え、更に30分間混合して窒化アルミニウム粉末を疎水化処理した。

【0024】得られた混合物にメチルセルロースを表1に示した量を加えてから高速ミキサーで1分間混合し、更にグリセリンと水とを表1に示した量を攪拌を続けながら配合し、2分間混合した後、更にロールで練って混練物を調製した。混練物の流動特性をフローテスターで測定し、上記直線の傾き η と切片 α を求めた。それらの結果を表1に示す。

【0025】次いで、混練物をロータリーポンプで130Pa程度に真空脱気をしながらスクリーン方式のエクストルーダを用いて幅150mmのダイスにてシート状に成形後、ベルト式の乾燥炉にて80℃/20分乾燥し、厚み1.175mmの窒化アルミニウムグリーンシートを成形した。その幅方向の厚みムラ(シート幅150mmにおけるシートの最大厚みと最小厚みの差)をマ

イクロメータにより測定した。それらの結果を表1に示す。

【0026】グリーンシートを110mm×110mmの大きさに金型で打ち抜き、各シートの表面にBN粉末を塗布して5枚重ねたものを脱脂炉に入れ、空气中、温度500℃、3時間処理して脱脂した。次いで、それを常圧窒素雰囲気中、温度1850℃で1時間保持して焼成した後、温度1700℃までの冷却速度を8℃/分として室温まで冷却して、窒化アルミニウム焼結体(94mm×94mm×1.0mm)を製造した。

【0027】窒化アルミニウム焼結体の表面をホーニング処理によって2 μ m除去し、焼結体の密度(アルキメデス法)と熱伝導率(機器:真空理工社製「TC-3000」)を測定したところ、いずれも3.26g/cm³、132W/mK程度であった。

【0028】実施例3 比較例3

β 化率50%、酸素含有量1.2重量%、比表面積18m²/g、Al量70ppmの窒化ケイ素粉末100重量部とイットリア粉末8重量部、ハフニア粉末2重量部をボールミルにて30分間混合した。次いで、オレイン酸2重量部を加え更に30分間混合して窒化ケイ素粉末を疎水化処理した。

【0029】得られた混合物にメチルセルロースを表1に示した量を加えてから高速ミキサーで1分間混合した後、更にグリセリンと水とを表1に示した量を攪拌を続けながら配合し、2分間混合した後、更にロールで練って混練物を製造し、その流動特性を測定した。それらの結果を表1に示す。

【0030】この混練物を実施例1と同様に処理して厚み1.175mmの窒化ケイ素グリーンシートを成形し、幅方向の厚みムラをマイクロメータにより測定した。それらの結果を表1に示す。

【0031】次いで、グリーンシートを110mm×110mmの大きさに金型で打ち抜き、各シートの表面にBN粉末を塗布して5枚重ねたものを脱脂炉に入れ、空气中、温度500℃、3時間の脱脂処理をしてから、0.9MPaの加圧窒素雰囲気中、温度1950℃で1時間保持して焼成した後、温度1700℃までの冷却速度を8℃/分として室温まで冷却し、窒化ケイ素焼結体(93mm×93mm×1.0mm)を製造した。焼結体の密度と熱伝導率を実施例1と同様にして測定したところ、いずれも3.26g/cm³、92W/mK程度であった。

【0032】実施例4

実施例3で得られた窒化ケイ素粉末とイットリア粉末とハフニア粉末との混合粉末30重量部にオレイン酸2重量部を加え、30分間混合した後、上記混合粉末70重量部を加え、更に30分間混合し、窒化ケイ素粉末の疎水化処理を行った。これを用いて実施例3と同様の手法にて窒化ケイ素グリーンシートの作製とその焼結体を製

造した。その結果を表1に示す。

【表1】

【0033】

		窒化物セラミック 粉末	配合量 (重量部)			流動特性の値		厚みムラ (μm)
			メチセルロス	ケリセリン	水	t	a	
実 施 例	1	AlN	7	10	16	1.0	3.1	18
	2	AlN	8	12	17	0.7	4.5	20
	3	Si ₃ N ₄	8	10	16	0.4	4.5	17
	4	Si ₃ N ₄	8	10	16	0.3	4.0	15
比 較 例	1	AlN	8	6	14	2.0	-0.5	55
	2	AlN	6	6	11	1.8	7.0	83
	3	AlN	8	15	16	0.1	1.0	65
	4	AlN	8	10	22	0.1	6.0	95
	5	AlN	8	10	11	3.0	-1.0	107
	6	Si ₃ N ₄	6	6	11	1.9	6.8	85

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、厚みが厚くかつ幅の広いグリーンシートであっても、幅方向の厚みムラの小さ

い窒化物セラミック焼結体を、歩留まりよく製造することのできる窒化物グリーンシートが提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 高倉 昭二

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

(72)発明者 湯本 勝喜

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
式会社大牟田工場内

Fターム(参考) 4G054 AA06 BD03 BD12 BD14